

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329720

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C08F 8/24

(21)Application number : 05-122856

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 25.05.1993

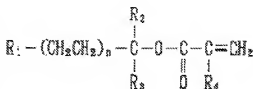
(72)Inventor : ITO KOJI
NAKAMURA GENICHI
AMIYA TSUYOSHI

(54) POLYETHYLENE MACROMONOMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce, in a high yield, a new high-purity polyethylene macromonomer which has a terminal (meth)acryloyl group and can be copolymerized with another vinyl monomer to give a comb-type graft polymer suitable as a polymer blend compatibilizer, a surface modifier, etc.

CONSTITUTION: Ethylene is subjected to living polymn. using a 1-6C linear or branched alkylolithium/tert. diamine initiator, reacted with a specific carbonyl compd. or oxidized with oxygen, and reacted with a (meth)acrylic acid halide to give a polyethylene macromonomer of the formula (wherein R1 is a 1-6C linear or branched satd. hydrocarbon group; R2 and R3 are each H or a 1-18C aliph. or arom. hydrocarbon group provided R1, R2, and R3 are the same or different from each other; R4 is H or methyl; and n is an integer of 10-1,000).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 8/24

識別記号

MGW

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-122856

(22) 出願日 平成5年(1993)5月25日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 伊藤 康志

和歌山市西浜1130

(72) 発明者 中村 元一

和歌山市湊1-1

(72) 発明者 鍋屋 毅之

和歌山市弘西874-71

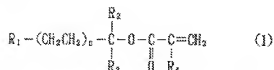
(74) 代理人 弁理士 古谷 藤 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法

(57) 【要約】

【構成】 炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させ、これに所定のカルボニル化合物を反応させ、又は酸素酸化させ、さらに（メタ）アクリル酸ハライドを反応させることにより、次式で表されるポリエチレンマクロモノマーを得る。

【化1】



（式中、 R_1 は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 R_2 、 R_3 は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、 R_4 は水素又はメチル基、 n は10～1000の整数であり、 $R_1 \sim R_3$ は同一でも異なっても良い。）

【効果】 （メタ）アクリロイル基を末端に有する新規なポリエチレンマクロモノマーを高収率かつ高純度で得

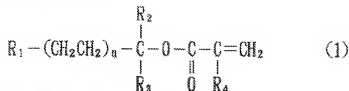
ることができる。これは他の様々なビニルモノマーと共重合して、ポリマーブレンド用相溶化剤、表面改質剤等に好適な線形グラフトポリマーを合成するのに用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)で表される、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマク

ロモノマー。

【化1】



(式中、 R_1 は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 R_2 、 R_3 は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、 R_4 は水素又はメチル基、 n は10～1000の整数であり、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ は同一でも異なっても良い。)

【請求項2】 1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、及び

【化2】



(式中、 R_2 及び R_3 は独立に水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。)

3) アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる段階とからなる、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

【請求項3】 1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 酸素酸化を行う段階、及び

3) アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる段階とからなる、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、(メタ)アクリロイル基、即ちアクリロイル基又はメタクリロイル基を分子末端に有するポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンはコスト的、機械的等の特性に優れ、様々な樹脂製品の原料として最も幅広く用いられている。このようにポリエチレンが成形材料として広く用いられている理由としては、ポリエチレンが化学的に安定であることが挙げられる。

【0003】 しかしながらこの化学的安定性は、成形時および製品の物性に關しては長所であるのに対して、高い機能性を必要とされる際に化学的に変性をする試みに對しては妨げとなっている。この欠点を補い、ポリエチレンに機能性をもたせる方法として、例えば、高圧法により酢酸ビニル、メタクリル酸エステル等の極性モノマーと共重合する方法、或いは既存のポリエチレンに對し、過酸化物の存在下に無水マレイン酸等の極性モノマーをグラフト重合する方法等が知られている。しかしながら、高圧共重合法によつては低密度ポリエチレンの変性体しか得られず、またグラフト重合法ではホモポリマーが副生したり変性量の制御が困難であるなど、構造を自在に制御した変性ポリエチレンを得ることは一般に困難であつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、構造の制御されたグラフトポリマーの製造法として、Mikovichらによつて用いられたマクロモノマー法がある(R. Mikovich, ACS Symp. Ser., 166, 41 (1981))。マクロモノマーは末端に重合可能基を持ったポリマー或いはオリゴマーであり、様々なビニルモノマーと共重合することによつて、いわゆる櫛形のグラフトポリマーを合成することができる。このグラフトポリマーは高分子材料の表面改質剤、或いは他の高分子との複合化の際の相溶化剤として用いることができる。

【0005】 しかしながら、ポリエチレンマクロモノマーに関する報告は無く、汎用性の高いポリエチレン改質のためのマクロモノマーが必要とされている。

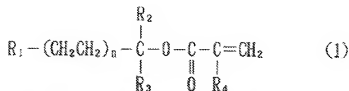
【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる実状において本発明者等は、ポリエチレンマクロモノマーを開発すべく鋭意検討の結果、リビングポリエチレンを特定のカルボニル化合物と反応させ、或いは酸素酸化により合成したポリエチレンアルコキシドに、アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる方法を見出し、表記の新規化合物を得ることに成功したものである。

【0007】 即ち本発明は、以下に示す新規なポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法を提供する。

1. 次式(1)で表される、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマー。

【0008】



【0009】(式中、 R_1 は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 R_2 、 R_3 は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、 R_4 は水素又はメチル基、 n は10～1000の整数であり、 R_1 ～ R_3 は同一でも異なっても良い。)

2、以下の工程からなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

1)炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2)次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、及び

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 R_2 及び R_3 は独立に水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。)

3)(メタ)アクリル酸ハライドを反応させる段階。

【0012】3、以下の工程からなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

1)炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2)酸酐化を行う段階、及び

3)(メタ)アクリル酸ハライドを反応させる段階。

【0013】以下に本発明をさらに詳しく説明する。本発明による、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、アクリロイル基又はメタクリロイル基の結合する炭素の一つまたは二つの炭化水素置換基を有する。かかる炭化水素置換基としては炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基が含まれる。18より多い炭素数のものを用いることも原理的には可能であるが、原料の入手性、生成するポリエチレンの物性、反応性等を考慮すれば実用的ではない。

【0014】脂肪族炭化水素置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 C_5 ～ C_{18} の直鎖または分岐の飽

和炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。なお特殊な場合として、二つの置換基が共有結合で結ばれ、

(メタ)アクリロイル基と結合する炭素原子を含む炭化水素環が形成されているものも本発明の範囲にある。かかる炭化水素環の具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

【0015】芳香族炭化水素置換基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0016】例えば立体的に高い置換基は反応性を低下させる傾向があり、これらの置換基はポリエチレンマクロモノマーの重合反応性に影響を与える。

【0017】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、反対側の末端に炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基を有する。即ちメチル基、エチル基、*n*-ブチル基などであり、短鎖分岐の具体例としては、2-メチル基、3-メチル基、2、2-ジメチル基等が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、生成ポリエチレンの物性に對し、その重合度が低い場合には融点を低下させるなどの変化を発生するが、重合度が高い場合には何等影響を及ぼさない。

【0018】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、エチレン繰返し単位として10～1000の範囲の重合度を有する混合物である。その重合度分布に特に制限はないが、通常は1.05～5程度である。重合度が概ね300以下の場合は生成ポリエチレンマクロモノマーはワックス様の、それ以上ではプラスチック様の外観および物性を示す。

【0019】次に、本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法について説明する。まず第一段階として、炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミンによるエチレンのリビング重合を行う。

【0020】ポリエチレンのリビング重合においては、非極性の脂肪族炭化水素溶液が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等が挙げられる。好ましいのはシクロヘキサンである。

【0021】炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等が用いられる。ここで用いるリチウ

ム化合物の有機基が、生成するポリエチレンの一方の末端に導入されることになる。

【0022】3級ジアミンとしては、二つの窒素原子の原子数が2ないし3個のものが好適に用いられる。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スバルティン等が挙げられる。

【0023】これらの3級ジアミンは通常、アルキルリチウムに対して0.1～1.0当量用いられる。3級ジアミンの使用量が0.1当量より少ないと重合が遅く、また有機基導入反応の収率が低くなり、1.0当量より多いとリビング末端が失活してしまうものが多い。

【0024】上記のアルキルリチウム化合物および3級ジアミンを含む炭化水素溶液中にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合が進行する。エチレンの導入圧力に特に制限はないが、 $1\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ が適当である。 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ より低い場合には重合反応が遅すぎて、経済的ではない。他方、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ を越える高圧においては重合が遅すぎて、反応の制御が困難となる。

【0025】重合は $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で好適に行われる。望ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ である。反応温度が 0°C より低いと重合反応が遅くなり過ぎ、また生成するポリエチレンが沈澱しやすくなるため好ましくない。他方、反応温度が 100°C を越えるとリビング末端が失活しやすくなるため好ましくない。

【0026】重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に0.1時間から2.4時間程度である。重合時間を変化させることにより、生成するポリエチレンの分子量を制御することができる。リビング末端の失活を防ぐ点から、重合熱を除去できる限り、重合時間はなるべく短時間であることが好ましい。

【0027】第二段階として、上記方法により生成したリビング末端にカルボニル化合物を反応させる。カルボニル化合物としては特定のアルデヒド、ケトンが用いられ、目的とする水添増強に応じて適宜使い分けられる。アルデヒドを用いる場合は1級又は2級の、ケトンを用いる場合は3級のリチウムアルコキシドが導入されることとなる。かかるアルデヒド、ケトンとしては、炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基を有するものが用いられる。

【0028】通常、アルキルリチウムのカルボニル化合物の求核付加反応は α 水素の引き抜き反応と競合するため、ある程度の割合で末端官能基を持たないポリエチレンを副生する。カルボニル基に隣接したメチル基を有するケトン類を用いる場合、反応条件にもよるが、末端導入反応率は50～70%程度に留まる。かかるケトン類の具体例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、アセトフェノン

等が挙げられる。カルボニル基に隣接した基がメチル基以外でかつ α 水素を有するケトンにおいては引き抜き反応が遅くなるため、有機基の導入率は向上し、70～90%に達する。かかるケトンの具体例としては、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。一方、ケトンよりも立体障害の少ないアルデヒド類においては、 α 水素があってもほぼ定量的に目的の水酸基等含有ポリエチレンを得ることができる。かかるアルデヒドの具体例としては、プロパナール、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール等が挙げられる。 α 水素を持たないカルボニル化合物においては、ほぼ定量的に有機基が導入される。かかるカルボニル化合物の具体例としては、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのカルボニル化合物及びアルデヒド類においては、90%を越える導入率を得ることが可能である。

【0029】カルボニル化合物の量に特に制限はないが、極めて定量的な反応であるから、リビング末端に対して等モル量ないし1.2倍の過剰モル量程度で十分である。過剰のカルボニル化合物の使用は、カニッツァロ反応、アルドール縮合等の副反応を生ずるので好ましくない。

【0030】カルボニル化合物とリビングポリエチレンとの反応は均一系においては室温でもほぼ1分以内に完結する。しかしながら、ポリエチレンの分子量が高く沈澱を生成している場合には、数分～数時間の反応が必要となる。反応温度に特に制限はないが、通常 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で行われる。一般には、重合に用いた温度と同一の温度において行われる。カルボニル化合物の添加方法については特に限定しないが、発熱を伴うことから微量ずつ加えるか、重合に用いられる炭化水素溶媒で希釈してから加えることが望ましい。

【0031】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法においては、第二段階として、上記の如きカルボニル化合物との反応に代えて、リビング末端の酸酐化を行うことも可能である。具体的には所定の分子量に達したリビングポリエチレンを含む反応器内のエチレンガスを除去した後、酸酐を導入することで達成される。反応条件によっては、酸素、アルゴン等の不活性ガスで適当な濃度に希釈された酸酐を用いて、反応速度を調節することが望ましい。一般にはこの酸酐化は、乾燥空気を導入することにより達成される。酸酐(混合)ガスの導入速度および圧力は、反応速度が制御できる範囲であれば特に制限されない。過酸化物の生成を防ぐためには、微量ずつ導入することが好ましい。酸酐酸化反応を行う際の温度についても特に制限はないが、通常 $-78^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で、好ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ である。

【0032】第二段階までで生成したポリエチレンは、

分子末端にリチウムアルコキシドを有しているが、次に第三段階として、上記の方法で得られたポリエチレンの分子末端に(メタ)アクリル酸ハライド即ちアクリル酸又はメタクリル酸を反応させる。加える(メタ)アクリル酸ハライドの量に特に制限はないが、アルコキシド末端に対して1から1.2倍モル当量程度でよい。この反応は、カルボニル化合物とアルキルリチウムとの反応に比べると遅いものの、室温以上でほぼ数分以内に完結する。しかしながら、アルコキシドの分子量が非常に大きくなった場合には、数時間〜数日の反応を必要とする。反応温度に特に制限はないが、通常は0℃〜100℃、好ましくは20℃〜80℃で行われる。一般には前反応で用いた温度と同一か、やや高温で行われる。

【0033】

【発明の効果】本発明により、(メタ)アクリロイル基を末端に有する新規なポリエチレンマクロモノマーを高収率かつ高純度で得ることができる。本発明で得られるポリエチレンマクロモノマーは、ほとんど全ての分子末端に一つずつ(メタ)アクリロイル基を有することから、他の様々なビニルモノマーと共重合することにより、樹形グラフトポリマーを合成することができる。また、このグラフトポリマーは、ポリマーブレンド用相溶化剤、表面改質剤等に好適に用いられる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、n-ブチルリチウム(1.6mol/リットル)12.5mlを仕込み、30℃にてエチレンガスを2kg/cm²の圧力で導入した。30分重合を行った後、エチレンガスを

除去して窒素置換し、そこへベンズアルデヒド2.2mlを滴下した。30℃にて5分間反応させた後、メタクリル酸クロリド2.2mlを滴下した。30℃にて15分間反応させた後、オートクレーブをあげ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過にて生成した固体を集め、50℃のオーブンで真空中に24時間乾燥し、白色固体を得た。生成物の収量は13.0g、Waters社製の装置を用いたGPC分析(オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正)の結果、生成物の数平均分子量は730であった。

【0035】¹H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。)の結果、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、2.0ppm(ダブルダブレット)にメタクリロイル基のメチル、5.5および6.2ppmにメタクリロイル基のビニル、5.8ppm(トリプレット)にベンジル位メチン、7.2ppm付近にフェニル基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、末端メタクリロイル基導入率は87%であることがわかった。

【0036】実施例2

実施例1と同様の方法でエチレンの重合を行った後、エチレンガスを除去し、乾燥空気で置換した。30℃にて10分間酸化反応を行った後、メタクリル酸クロリド2.2mlを添加し、15分間反応させた。実施例1と同様に後処理を行い、白色固体12.8gを得た。数平均分子量は670(実施例1と同様のGPC)、末端メタクリロイル基導入率は80%(実施例1と同様の¹H-NMR)であった。